

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/18868
C09D 5/00, 163/00, 175/00		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Mai 1998 (07.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05752	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Oktober 1997 (17.10.97)	
(30) Prioritätsdaten: 196 44 590.6 26. Oktober 1996 (26.10.96) DE	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KINZELMANN, Hans-Georg [DE/US]; 115 High Country Drive, Cary, NC 27513 (US). DROBNIK, Michael [DE/DE]; Am Weyersberg 80, D-40627 Düsseldorf (DE).	

(54) Title: SOLVENTLESS PRIMERS WHICH ARE HARDENABLE BY RADIATION

(54) Bezeichnung: LÖSUNGSMITTELFREIE STRAHLUNGSHÄRTBARE PRIMER

(57) Abstract

Solventless and waterless primers which are hardenable by radiation, based on hydroxyfunctional prepolymers and cycloaliphatic epoxides, or based on hydroxyfunctional prepolymers and olefinically unsaturated compounds, or based on epoxides and vinyl ethers and epoxides, or based on hydroxyfunctional prepolymers and olefinically unsaturated compounds, or based on epoxides and vinyl ethers and epoxides, can be applied like usual commercial solventless covering adhesives and permit subsequent in-line coating cationic or radical initiators, can be applied like usual commercial solventless covering adhesives and permit subsequent in-line coating when there are many coatings, without solvent and/or water having to be volatilized from the primer coating.

(57) Zusammenfassung

Lösungsmittelfreie und wasserfreie strahlenhärtbare Primer auf der Basis von hydroxyfunktionellen Prepolymeren und cycloaliphatischen Epoxiden oder auf der Basis von hydroxyfunktionellen Prepolymeren und olefinisch ungesättigten Verbindungen oder auf der Basis von Epoxiden und Vinylthern sowie kationischen oder radikalischen Initiatoren können aufgetragen werden wie handelsübliche Lösungsmittelfreie Klebstoffe und erlauben bei vielen Beschichtungen eine anschließende In-line-Beschichtung, ohne dass Lösungsmittel bzw. Wasser aus der Primer-Beschichtung abgedampft werden muß.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Lösungsmittelfreie strahlungshärtbare Primer

Die Erfindung betrifft Primer-Zusammensetzungen, die lösungsmittelfrei sind und kationische und/oder radikalisch härtbare Vernetzungssysteme enthalten sowie deren Herstellung und Verwendung.

Bei einer Vielzahl von Beschichtungen werden Haftvermittler (Primer) eingesetzt, die eine Verklebung der Beschichtung mit dem Substrat erst ermöglichen bzw. die Haftung deutlich steigern. Primer werden auf schwierig zu beschichtenden Untergründen eingesetzt, z.B. bei der Beschichtung von flexiblen Trägermaterialien (Folien) und starren Trägermaterialien. Insbesondere werden Primer eingesetzt bei der Beschichtung dieser Materialien mit Polyvinylidenchlorid (PVDC), Hotmelts (Schmelzklebstoffe), Heißsiegellacken, Silikon, Druckfarben oder -lacken, Metallisierung sowie Extrusionsbeschichtung/Extrusionskaschierung mit Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP).

Gemäß Stand der Technik werden bei derartigen Beschichtungen lösungsmittelhaltige Primer-Zusammensetzungen eingesetzt, die neben den Lösungsmitteln als Reaktivkomponente beispielsweise feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Prepolymere enthalten. Diese lösungsmittelhaltigen Primer-Zusammensetzungen erfüllen zwar die an sie gestellten technischen Anforderungen sehr gut, unter heutigen strengen Umweltschutzauflagen in bezug auf die Verhinderung bzw. Minimierung der Emission an flüchtigen organischen Lösungsmitteln sind jedoch aufwendige Rückführungs- oder Verbrennungsanlagen notwendig.

In neuerer Zeit sind daher vielfach wässrige Dispersionen oder Lösungen für diesen Zweck vorgeschlagen worden. So beschreibt die DE-A-4408487 eine wässrige PolyurethanPrimer-Zusammensetzung, bestehend aus einer Dispersion eines OH-funktionellen Polyurethan-Prepolymers und einer Isocyanatkomponente.

Diese Primer-Zusammensetzung eignet sich für PVC-Produkte, speziell PVC-Profile, zur Kaschie-rung von PVC-, Polyethersulfon-, Polyolefin- oder Polymethacrylatfilmen mit Kunststoffprodukten, insbesondere in Zusammenhang mit der Verwendung von (reaktiven) Schmelz-klebstoffen. Diese Primer-Zusammensetzungen erfüllen die Forderung nach Freiheit von organischen Lösungsmitteln, bei der großflächigen Applikation in schnell laufenden Beschichtungsmaschinen muß jedoch ein erheblicher Aufwand zum Trocknen der wässrigen Primerschicht getrieben werden. Bei temperaturempfindlichen Substraten kommt erschwerend hinzu, dass keine hohen Trockentemperaturen verwendet werden können, so daß sich kurze Trocken- bzw. Ablüftezeiten mit wässrigen Systemen kaum verwirklichen lassen.

Es bestand also die Aufgabe, eine Primer-Zusammensetzung bereitzustellen, die sowohl im wesentlichen frei von flüchtigen organischen Lösungsmitteln als auch frei von Wasser als Lösungs- bzw. Dispergiermittel ist und die sich zur haftvermittelnden Beschichtung bei der Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten der oben bezeichneten Art eignet. Eine derartige Primer-Zusammensetzung soll die folgenden Anforderungen erfüllen:

- im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln
- und/oder Wasser
- Verarbeitungstemperatur unter 150 °C, vorzugsweise unter 100 °C
- Verarbeitungsviskosität unter 5.000 mPas bei der Verarbeitungstemperatur
- auf gängigen Verarbeitungsanlagen sollen Auftragsgewichte für den Primer von wesentlich weniger als 5g/m² möglich sein
- die Haftvermittlerschicht soll eine hohe Kohäsion und eine geringe Oberflächenklebrigkeit haben
- es soll sowohl eine "in-line"-Primerung als auch eine "off-line"-Primerung möglich sein.

Unter "in-line"-Primerung wird dabei verstanden, dass sich in einem Arbeitsgang an die Beschichtung mit der Primer-Zusammensetzung eine weitere Beschichtung auf diese Primerschicht anschließt. Bei der "off-line"-Primerung erfolgt zunächst der Primerauftrag und zu einem späteren Zeitpunkt die weitere Beschichtung.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe gelöst durch die Bereitstellung von lösungsmittelfreien strahlungshärtbaren Zusammensetzungen, die wie

handelsübliche Lösungsmittelfreie Kaschierklebstoffe aufgetragen werden, wobei diese Zusammensetzungen erfindungsgemäß eine Viskosität von unter 5.000 mPas bei Temperaturen unterhalb von 100 °C haben. Erfindungsgemäß wird unmittelbar nach dem Auftrag des Primers durch UV-Bestrahlung oder Elektronenstrahlbestrahlung das Molekulargewicht der Zusammensetzung durch Vernetzungsreaktion drastisch erhöht. Die Beschichtung kann anschließend in einem Arbeitsgang (in-line) oder in zwei Arbeitsgängen (off-line) mit zwischenzeitlichem Aufwickeln der Trägerbahn erfolgen. Bei der off-line-Arbeitsweise darf der Primer beim Aufwickeln keine Oberflächenklebrigkeit haben, damit eine Anhaften auf der Trägerrückseite vermieden wird, da ansonsten die Rolle des bahnenförmigen Materials verblocken würde.

Die strahlenhärtbaren Primer können dabei kationisch, radikalisch oder durch eine Kombination beider Polymerisationsmechanismen (Hybridsysteme) gehärtet werden.

Strahlenhärtbare Polymersysteme auf der Basis von cycloaliphatischen Epoxiden sind im Prinzip bekannt. So beschreibt die Firmenbroschüre "Cyracure, Cycloaliphatic epoxides" der Fa. Union Carbide Chemicals and Plastic Company Inc. kationische UV-härtbare Bindemittelsysteme auf der Basis von gemischten cycloaliphatischen Epoxiden, Polycaprolactondiolen, Reaktivverdünner auf der Basis von aliphatischen oder cycloaliphatischen Epoxiden sowie Triarylsulfoniumhexafluorophosphatsalzen oder Triarylsulfoniumhexafluoroantimonatsalzen als Photoinitiator. Als Anwendungen werden Lacke für Dosen und Deckel, dekorative Metallbeschichtung, lithographische Druckfarben, Papierbeschichtung und dergleichen angegeben. Über eine Anwendbarkeit derartiger Zusammensetzungen für Primer im Sinne der vorliegenden Erfindung macht diese Broschüre keinerlei Angaben.

Auch radikalisch härtende Systeme, die in Gegenwart eines Photoinitiators nach UV-Bestrahlung oder ohne Photoinitiator nach Elektronenbestrahlung härten, sind im Prinzip bekannt. So beschreibt z.B. die EP-A-326917 Klebstoffmischungen, die ein Hydroxylgruppen-aufweisendes Polyurethanpolymer mit einem Molekulargewicht von vorzugsweise 100000 bis 300000, photopolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, ggf. einen Photoinitiator sowie übliche Klebstoffhilfsmittel (Tenside, Adhäsionsverbesserer, Tackifier) enthalten. Diese Klebstoffmischungen sind strahlenhärtbar und thermisch aktivierbar. Diese

Zusammensetzungen eignen sich zur Verwendung als Klebstoffe bei der Verklebung von Kunststoffmaterialien, Angaben über ihre Eignung als Haftvermittler-Beschichtung für schwierig zu beschichtende Untergründe werden nicht gemacht.

Hybridsysteme, die durch Kombination von kationischer und radikalischer Polymerisation aushärten, bestehen beispielsweise aus Vinyletheren und Acrylatoligomeren und enthalten sowohl einen kationischen als auch einen radikalischen Photoinitiator. Derartige Hybrid-Formulierungen werden beispielsweise in der Firmenbroschüre "Rapi Cure Hybrid Formulations for High Humidity Environments" der Fa. International Specialty Products beschrieben. Als Anwendungsgebiete werden dort UV-härtbare Klarlacke für Papier, Weich-PVC, Polycarbonat und Polyester angegeben.

Strahlenhärtbare Zusammensetzungen auf der Basis von Epoxyverbindungen, Hydroxy-terminiertem PolyurethanPolymer und einem Photoinitiator und deren Verwendung als Kaschierkleber werden in der US-A-5328940 beschrieben. Angaben zu lösungsmittelfreien strahlenhärtbaren Primerzusammensetzungen sind der Lehre der US-A-5328940 nicht zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen radikalisch härtenden Primer-Zusammensetzungen basieren auf Styrol-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomeren, ggf. in Gegenwart von Acrylat- bzw. Methacrylatfunktionalisierten Prepolymeren. Beispiele für bevorzugt einzusetzende ethylenisch ungesättigte Komponenten der vorgenannten Art sind Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Dodecyl-, Dicyclopentadienyl-, Hydroxyethyl-, 2-Hydroxy- propyl-, 4-Hydroxybutyl-, 2-Methoxyethyl-, 2-Ethoxyethyl-, 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethyl-, Tetrahydrofurfurylacrylat, N,N-Dimethacrylamid, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiol-, Hexandiol-, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythryttetraacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate, ggf. Vinylpyrrolidon und Divinylimidazol.

Weiterer Bestandteil dieser radikalisch härtenden Systeme können hydroxyfunktionelle Polyurethan-Prepolymere sein, die in an sich bekannter Weise aus Polyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen und Diisocyanaten mit stöchiometrischem Überschuss der OH-Komponente hergestellt werden.

Bei Härtung durch UV-Licht enthalten diese Primer-Zusammensetzungen noch geeignete Photoinitiatoren, z.B. Benzo-in, Benzoinmethylether, Benzoinisopropylether, Benzo-phenon, Michlers Keton, 2-Hydroxy-2-Methylpropiophenon, Benzildimethylketal, Acetophenon, α,α -Dimethoxyacetophenon oder ähnliche Verbindungen.

Dabei muss das Molekulargewicht der OH-funktionellen Polyurethane sowie das Verhältnis der meist niederviskosen und ethylenisch ungesättigten Komponenten so aufeinander abgestimmt werden, dass die Verarbeitungsviskosität bei der Verarbeitungstemperatur deutlich unter 5000 mPas bleibt. Insbesondere bei der off-line-Primerung ist zusätzlich darauf zu achten, dass die Primerschicht keine Oberflächenklebrigkei t nach der Bestrahlung mehr besitzt.

Wegen ihrer geringen Sauerstoffempfindlichkeit werden kationische Systeme bzw. Hybridsysteme für die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Primer-Zusammensetzungen besonders bevorzugt. Die kationischen Systeme sind dabei auf der Basis cycloaliphatischer Polyepoxide und ggf. aliphatischer bzw. cycloaliphatischer Epoxide als Reaktivverdünner, hydroxyfunktioneller Polyester und/oder hydroxyfunktioneller Polyurethane und geeigneten Photoinitiatoren aufgebaut.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische Epoxide sind die Epoxide von cycloaliphatischen Estern von Dicarbonsäuren wie bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)oxalat, bis-(3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl)adipat, bis-(3,4-Epoxy-6-Methylcyclohexylmethyl)adipat, bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)pimelat. Weitere geeignete Diepoxide von cycloaliphatischen Estern sind z.B. in der US-A-2750395 beschrieben.

Weitere geeignete cycloaliphatische Epoxide sind beispielsweise 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-Epoxycyclohexancarboxylat, bis-(3,4-Epoxycyclohexyl)adipat, 3,4-Epoxy-1-Methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-1-methylcyclohexancarboxylat. Weitere geeignete cycloaliphatische Epoxide sind beispielsweise in der US-A-2890194 beschrieben.

Als Reaktivverdünner können entweder Mischungen von niedrigviskosen cycloaliphatischen Epoxiden oder bevorzugt 1,2-Epoxyalkane wie z.B. 1,2-

Epoxyhexadecan oder die monofunktionellen Glycidylether von Alkanolen eingesetzt werden.

Als Polyole können die an sich bekannten OH-funktionellen Polyester auf der Basis aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren und niedermolekularen Glykolen eingesetzt werden, z.B. Polyester auf der Basis von Adipinsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure und Glykolen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol und ähnlichen. Weiterhin können die an sich bekannten hydroxyterminierten Polycaprolactone eingesetzt werden.

Weitere OH-terminierte Prepolymere können die an sich bekannten Umsetzungsprodukte aus Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen und Diisocyanaten sein, sofern das Molekulargewicht niedrig genug ist, um eine niederviskose Primerzusammensetzung gewährleisten zu können.

Als Photoinitiatoren kommen prinzipiell alle sogenannten "Onium"-Salze in Frage, wie sie z.B. durch F. Lohse und H. Zweifel in Adv. Polym. Sci. 1986, S. 61 bis 81 beschrieben sind. Insbesondere bevorzugt sind die gemischten Triarylsulphoniumhexafluoroantimonate und die gemischten Triarylsulfoniumhexafluorophosphate, wie sie beispielsweise unter dem Namen CyraCure der Fa. Union Carbide im Handel sind.

Zur Strahlenhärtung können handelsübliche Elektronen-strahlhärtungsanlagen und UV-Polymerisationsanlagen verwendet werden. Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Mischung aus 59,83 Gew.% eines Polyesters auf Basis Isophthalsäure, Adipinsäure, Diethylenglykol mit der OH-Zahl 23,5 (DIN 53240), 19,94 Gew.% eines Polyesters auf Basis Adipinsäure, Neopentylglykol, Hexandiol, Ethylenglykol und 6-Hydroxyhexansäure, (OH-Zahl 21), 17,31 Gew.% 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-Epoxyhexan-carboxylat und 2,91 Gew.% eines gemischten Triarylsulfoniumhexafluorophosphates (Cyracure UVI 6990, Fa. Union Carbide) hergestellt. Dieser Primer hatte eine BrookfieldViskosität von 3.800 mPas bei 80 °C (Brookfield RVT-D-II, Sp.27).

Beispiel 2

Es wurde eine Mischung aus 31,81 Gew.% 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxyhexan-carboxylat, 3,27 Gew.% eines Polycaprolactontriols (OH-Zahl 307,5) 2,90 Gew.% Photoinitiator Cyracure UVI 6990 und einem OH-terminierten Polyurethanprepolymer auf der Basis von 9,18 Gew.% eines Polypropylenglykols (OH-Zahl 256) 42,34 Gew.% eines hydroxyfunktionellen Polyesters mit der OH-Zahl 111 und 11,50 Gew.% 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat hergestellt. Die Brookfield-Viskosität dieses Primers betrug 2400 mPas bei 70 °C (RVT-D-II, Spindel 27).

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde eine wässrige Polyurethandispersion mit aliphatischem Isocyanathärter auf der Basis Liofol A 8219-21/UR5888-21 (Handelsprodukte der Fa. Henkel) im Verhältnis 100:6 hergestellt.

Beispiel 4 (Vergleich)

Als Vergleichsbeispiel für einen lösungsmittelhaltigen Primer auf Basis eines feuchtigkeitshärtenden Polyurethanprepolymers wurde Liofol UK 4500 der Henkel verwendet.

Austestung der Primer

Die Primer gemäß Beispiel 1 bis 4 wurden bei der PVDC-Beschichtung von einer Folie aus orientiertem Polypropylen (OPP) (20 µm, MB200 der Fa. Mobil) verwendet. Dazu wurden die Primer mit einem Mehrwalzenauftragswerk bei 70 °C (Primer 2) bzw. 80 °C (Primer 1) auf die Corona-vorbehandelte Seite der OPP-Folie aufgetragen. Bei den erfindungsgemäßen Primern erfolgte der Auftrag mit einer Maschinengeschwindigkeit von 5m/min, wobei die Beschichtung an einer

Quecksilberdampflampe mit ca. 30 W/cm Strahlungsleistung vorbeigeführt wurde. Bei den lösungsmittelhaltigen bzw. wässrigen Primern der Vergleichsversuche wurden die Primerschichten nicht bestrahlt, sondern das Lösungsmittel bzw. das Wasser vollständig abgedampft.

Die PVDC-Beschichtung erfolgte mit Diofan 193D der Fa. BASF, dem 2% Gleitmittel-Dispersion und 0,2% Syloid 244 der Fa. Grace zugesetzt wurde. Auftragsgewicht der PVDCSchicht 4,5 bis 5g/m² (trocken).

Die Prüfung der Primerwirksamkeit bei diesen Beschichtungen wurde durch Siegelung der PVDC-Seite der beschichteten Folie gegen sich selbst geprüft, wobei die Versiegelung bei 140 °C/0,25s/2,5bar vorgenommen wurde. Die Prüfung dieser so hergestellten Siegelnahrt erfolgte in einer Zugprüfmaschine bei einer Vorzugsgeschwindigkeit von 150 mm/min an 15 mm breiten Streifen. Die Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Ergebnisse

Primer Beispiel	Auftragsgewicht [g/m ²]	PVDC-Beschichtungsart ¹⁾	Schälwert (maximal) ²⁾ [N/15mm]	Schälfestigkeit ²⁾ [N/15mm]
-	-	n.a.	1.8	0.4
1	1.0	in-line	2.4	1.5
1	1.0	in-line	2.8	2.0
2	1.0	in-line	3.0	2.2
2	1.0	off-line	3.1 (Sub)	3.1 (Sub)
3 (Vergl.)	1.5	n.Tr.	2.6	1.6
4 (Vergl.)	0.8	n.Tr.	2.3	1.3

1.) n.a. = nicht anwendbar, in-line: sofort nach Bestrahlung, off-line: 24h nach Primerung,
n.Tr.: nach Trocknung der Primerschicht;

2.) Schälwiderstand in Anlehnung an DIN 53357
Sub: Bruch im Substrat, hier OPP-Folie

Wie aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, ist mit den erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Primer-Zusammensetzungen ein Primerauftrag mit ähnlich niedrigem Auftragsgewicht möglich wie mit den lösungsmittelhaltigen bzw. wässrigen Primern des Standes der Technik, wobei die Schälfestigkeit sowohl in bezug auf Maximalwert als auf den Durchschnittswert zum Teil erheblich bessere Ergebnisse liefert als bei den Primern des Standes der Technik.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Strahlenhärtbare Haftvermittler-(Primer-)Zusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie lösungsmittelfrei sind und kationisch und/oder radikalisch härtbare Vernetzungssysteme enthalten.
- 2.) Strahlenhärtbare Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass ihre Viskosität bei einer Verarbeitungstemperatur von unter 150 °C, vorzugsweise unter 100 °C eine Viskosität <5000mPa.s, gemessen mit einem Brookfield RVTD-II-Viskosimeter, haben.
- 3.) Strahlenhärtbare Zusammensetzungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die kationisch härbaren Vernetzungssysteme cycloaliphatische Epoxide und/oder Vinylether und Photoinitiatoren enthalten.
- 4.) Strahlenhärtbare Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die radikalisch härbaren Vernetzungssysteme Verbindungen mit olefinisch ungesättigten Doppelbindungen wie z.B. Styrol-, Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere sowie ggf. einen oder mehrere Photoinitiatoren und/oder einen oder mehrere Radikalstarter auf der Basis von Hydroperoxiden, Peroxiden oder Azoverbindungen enthalten.
- 5.) Strahlenhärtbare Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass UV-Strahlung oder Elektronen-Bestrahlung zur Härtung/Vernetzung verwendet wird.
- 6.) Verwendung der strahlenhärtbaren Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zur Erzeugung von haftvermittelnden Beschichtungen für die Kaschierverklebung von Metall- und/oder Kunststoff-Folien mit Schmelzklebstoffen oder Heißsiegellacken, für die PVDC-Beschichtung von Kunststoff-Folien, für die Extrusionsbeschichtung oder Extrusionskaschierung von Polyethylen- oder Polypropylenfolien, für die Metallisierung von Kunststoff-Folien oder für das Bedrucken und/oder die Lackierung von Kunststoff-Folien.

7.) Verfahren zur Beschichtung von flexiblen (Folien) und starren Trägermaterialien, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

- a) das ggf. Corona-vorbehandelte Substrat wird mit einer Primerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 beschichtet,
- b) die Primerschicht wird mit UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung bestrahlt,
- c) ohne weiteren Trocknungsschritt wird unmittelbar anschließend (in-line) oder in einem separaten Arbeitsschritt (off-line) eine Beschichtung mit Schmelzklebstoffen, PVDC-Dispersionen, Heißsiegellacken, Druckfarben, Lacken oder ähnlichen Beschichtungsmaterialien vorgenommen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C09D5/00 C09D163/00 C09D175/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 412 048 A (DIXON GEORGE D ET AL) 25 October 1983 see column 2, line 39 - column 3, line 8 see column 4, line 24-38 ---	1-7
X	US 4 600 640 A (OLSON DANIEL R) 15 July 1986 see column 7, line 19-38 ---	1-7
X	US 5 328 940 A (ZIMMER DAVID J) 12 July 1994 see the whole document ---	1
A	EP 0 326 917 A (BAYER AG) 9 August 1989 see claims ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

26 February 1998

Date of mailing of the international search report

05/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Jonal Application No

PCT/EP 97/05752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 13538 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 May 1996 see the whole document -----	1-5

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4412048 A	25-10-83	DE 3233476 A FR 2512829 A GB 2105726 A,B JP 58057482 A	31-03-83 18-03-83 30-03-83 05-04-83
US 4600640 A	15-07-86	NONE	
US 5328940 A	12-07-94	NONE	
EP 0326917 A	09-08-89	DE 3803477 A JP 2004890 A	17-08-89 09-01-90
WO 9613538 A	09-05-96	AU 3971895 A EP 0789721 A	23-05-96 20-08-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05752

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D5/00 C09D163/00 C09D175/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 412 048 A (DIXON GEORGE D ET AL) 25.Oktober 1983 siehe Spalte 2, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 8 siehe Spalte 4, Zeile 24-38 ---	1-7
X	US 4 600 640 A (OLSON DANIEL R) 15.Juli 1986 siehe Spalte 7, Zeile 19-38 ---	1-7
X	US 5 328 940 A (ZIMMER DAVID J) 12.Juli 1994 siehe das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 326 917 A (BAYER AG) 9.August 1989 siehe Ansprüche ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26.Februar 1998

05/03/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meulemans, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte ionales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 13538 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9.Mai 1996 siehe das ganze Dokument -----	1-5

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4412048 A	25-10-83	DE 3233476 A FR 2512829 A GB 2105726 A,B JP 58057482 A	31-03-83 18-03-83 30-03-83 05-04-83
US 4600640 A	15-07-86	KEINE	
US 5328940 A	12-07-94	KEINE	
EP 0326917 A	09-08-89	DE 3803477 A JP 2004890 A	17-08-89 09-01-90
WO 9613538 A	09-05-96	AU 3971895 A EP 0789721 A	23-05-96 20-08-97